

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158397
(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08G 73/14
G03F 7/038

(21)Application number : 08-316629
(22)Date of filing : 27.11.1996

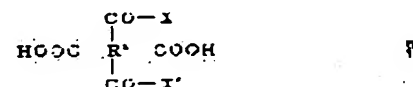
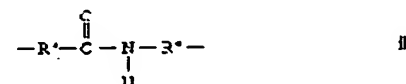
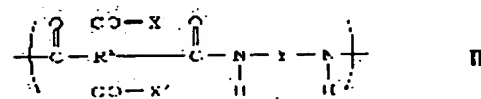
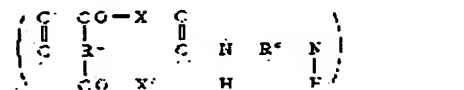
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : KAWAKAMI HIROYUKI
TAKAHASHI YOSHIHIRO
NISHIZAWA HIROSHI

(54) POLYIMIDE PRECURSOR, ITS PRODUCTION, POLYIMIDE, ITS PRODUCTION AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide precursor comprising a specific repeating unit, having an excellent image-forming property, further capable of expressing excellent mechanical characteristics, excellent heat resistance, excellent adhesivity and low thermal expansion after thermally cured, and useful as a heat-resistant photo-sensitive material in the fields of semiconductor-integrated circuits, etc.

SOLUTION: This polyimide precursor comprises (A) a repeating unit of formula I [R1 is a tetravalent organic group; R2 is a divalent organic group; X, X' are each OH, a group of the formula: O-R (R is double bond-containing group, a 1-3C alkyl), a group of the formula: NH-R' (R' is R), a group of the formula: O-+NR'' (R'' is R; Z is H, a 1-3C alkyl)] and (B) a repeating unit of formula II [Y is a group of formula III (R3, R4 are each a divalent organic group such as (substituted) m- or p-phenylene)] in an A/B molar ratio of e.g. 10/90 to 98/2. The compound is obtained by reacting a compound of formula IV with a compound of the formula: H2N-R2-NH2 and a compound of the formula: H2N-R3-CO-NH-R4-NH2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158397

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸
 C 0 8 G 73/10
 73/14
 G 0 3 F 7/038
 5 0 4

F I
 C 0 8 G 73/10
 73/14
 G 0 3 F 7/038
 5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-316629
 (22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (72) 発明者 川上 広幸
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内
 (72) 発明者 高橋 佳弘
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内
 (72) 発明者 西沢 広
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内
 (74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

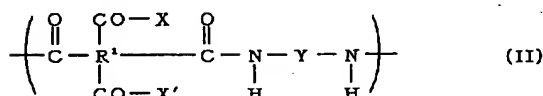
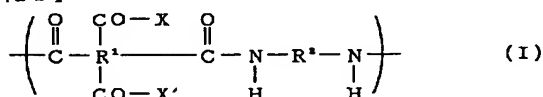
(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体、その製造法、ポリイミド、その製造法、感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 像形成性に優れ、熱硬化後に優れた機械特性、耐熱性、接着性及び低熱膨張性を有するポリイミド前駆体、このポリイミド前駆体の製造法、ポリイミド、このポリイミドの製造法並びに感光性樹脂組成物を提供する。

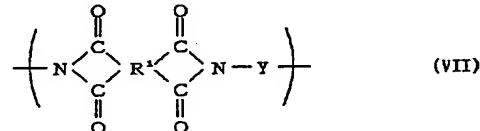
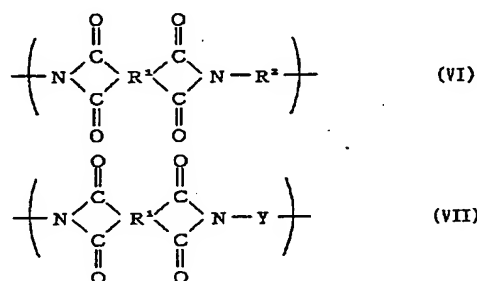
【解決手段】 一般式 (I) で表わされる繰り返し単位及び一般式 (II) で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体の製造法、

【化1】



一般式 (VI) で表わされる繰り返し単位及び一般式 (VI I) で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド、

【化2】

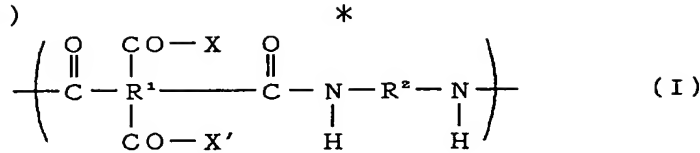


前記ポリイミド前駆体をイミド閉環させることを特徴とするポリイミドの製造法並びに前記ポリイミド前駆体及び付加重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

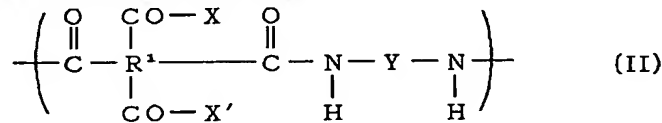
【請求項1】 一般式(I)

*【化1】

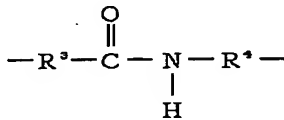


(式中、R¹は四価の有機基を示し、R²は二価の有機基を示し、X及びX'はそれぞれ独立に、-OH、-O-R、-NH-R'、-O-NR''、Z₃を示し、R、R'及びR''は、重合性二重結合を有する基又は炭素数10

※1~3のアルキル基であり、Zは水素又は炭素数1~3のアルキル基であり、3個のZは同一でも異なってもよい)で表わされる繰り返し単位及び一般式(II)



(式中、Yは【化3】



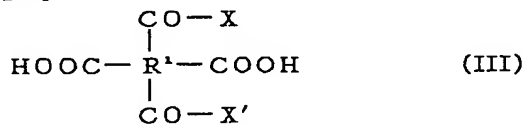
(式中、R³及びR⁴は二価の有機基を示す)を示し、R¹、X及びX'は一般式(I)に同じである)で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド前駆体。

【請求項2】 一般式(II)中のR¹及びR⁴が、それぞれ独立に置換基を有していてもよいメタフェニレン基又はパラフェニレン基である請求項1記載のポリイミド前駆体。

【請求項3】 一般式(I)で表わされる繰り返し単位と一般式(II)で表わされる繰り返し単位を、前者/後者がモル比で10/90~98/2の割合になるように含む請求項1又は2記載のポリイミド前駆体。

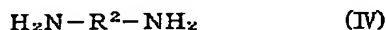
【請求項4】 一般式(III)

【化4】



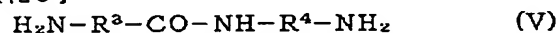
(式中、R¹、X及びX'は、一般式(I)における同意義である)で表わされるテトラカルボン酸又はその誘導体と一般式(IV)

【化5】



(式中、R²は一般式(I)における同意義である)で表わされるジアミン及び一般式(V)

【化6】



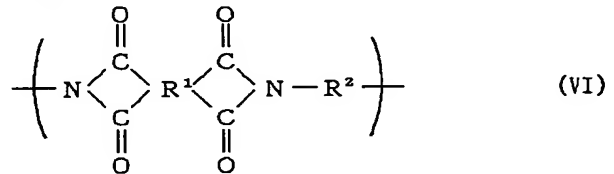
(式中、R³及びR⁴は一般式(II)における同意義である)で表わされるジアミンとを反応させることを特徴とするポリイミド前駆体の製造法。

【請求項5】 一般式(IV)で表わされるジアミンと

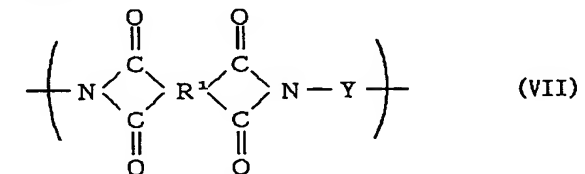
一般式(V)で表わされるジアミンを、前者/後者がモル比で10/90~98/2になるように配合する請求項4記載のポリイミド前駆体の製造法。

【請求項6】 一般式(VI)

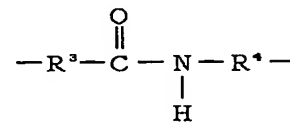
【化7】



(式中、R¹は四価の有機基を示し、R²は二価の有機基を示す)で表わされる繰り返し単位及び一般式(VII)



(式中、Yは【化9】



(式中、R³及びR⁴は二価の有機基を示す)を示し、R¹は四価の有機基を示す)で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

【請求項7】 請求項1乃至3のいずれかに記載のポリイミド前駆体をイミド閉環させることを特徴とするポリイミドの製造法。

【請求項8】 請求項1乃至3のいずれかに記載のポリイミド前駆体及び付加重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

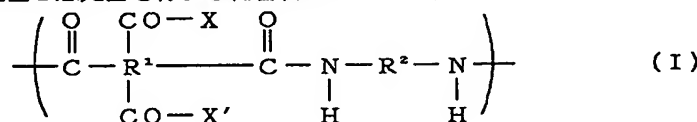
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド前駆体、その製造法、ポリイミド、その製造法及び感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路やプリント基板上の回路パターン形成は、基材表面へのレジスト材の造膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐にわたる工程を経てパターン形成が行なわれることから、露光、現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料としてそのまま残して用いることができる耐熱感光材料の開発が望まれている。これらの材料として、例えば、感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等をベースポリマーとした耐熱感光材料が提案されており、特に感光性ポリイミドは、その耐熱性が優れていることや不純物の排除が容易であること等の点から特に注目されている。

【0003】また、このような感光性ポリイミドとしては、ポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系（特公昭49-17374号公報）が最初に提案されたが、この材料は、実用的な光感度を有するとともに膜形成能が高い等の長所を有する反面、保存安定性に欠け、ポリイミド中にクロムイオンが残存すること等の欠点があり、実用には至らなかった。このような問題を回避するために、例えば、ポリイミド前駆体に感光基を有する化合物を混合する方法（特開明54-109828号公報）、ポリイミド前駆体中の官能基と感光基を有する化合物の*



（式中、 R^1 は四価の有機基を示し、 R^2 は二価の有機基を示し、 X 及び X' はそれぞれ独立に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-\text{R}$ 、 $-\text{NH}-\text{R}'$ 、 $-\text{O}-\text{NR}''$ 、 Z を示し、 R 、 R' 及び R'' は、重合性二重結合を有する基又は炭素数※

*官能基とを反応させて感光基を付与させる方法（特開明56-24343号公報、特開明60-100143号公報等）などが提案されている。

【0004】しかし、これらの感光性ポリイミド前駆体は耐熱性、機械特性に優れた芳香族系モノマーを基本骨格に用いており、耐熱性、機械特性等は優れたものの、接着性、低熱膨張性等が劣り、性能的にバランスのとれたものは無い。一方、プリント基板などの分野においても、その優れた耐熱性、機械特性などからポリイミドが広く使用されているが、熱膨張係数が大きい熱寸法安定性が悪く、金属などと積層した場合接着性が低下したり反りが発生するという問題がある。

【0005】

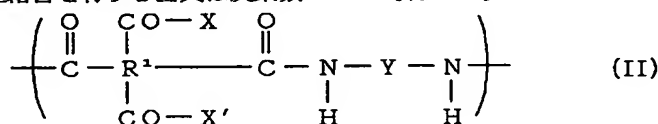
【発明が解決しようとする課題】請求項1乃至3記載の発明は、像形成性に優れ、熱硬化後に優れた機械特性、耐熱性、接着性及び低熱膨張性を有するポリイミド前駆体を提供するものである。請求項4又は5記載の発明は、上記のポリイミド前駆体の製造法を提供するものである。請求項6記載の発明は優れた機械特性、耐熱性、接着性及び低熱膨張性を有するポリイミドを提供するものである。請求項7記載の発明は、上記のポリイミドの製造法を提供するものである。請求項8記載の発明は、像形成性に優れ、熱硬化後に優れた機械特性、耐熱性、接着性及び低熱膨張性を有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

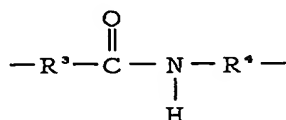
【課題を解決するための手段】本発明は、一般式（I）【化10】

※1～3のアルキル基であり、 Z は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、3個の Z は同一でも異なってもよい）で表わされる繰り返し単位及び一般式（II）

【化11】

（式中、 Y は

【化12】



（式中、 R^3 及び R^4 は2価の有機基を示す）を示し、 R^1 、 X 及び X' は一般式（I）に同じである）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド前駆体に関する。

【0007】上記 R^1 は、代表的には、ポリイミドの原

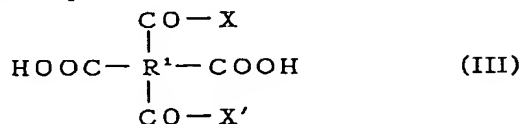
料となるテトラカルボン酸の残基に相当する。また、上記 R^1 は、代表的には、ポリイミドの原料となるジアミンの残基に相当する。

【0008】本発明は、また、これらのポリイミド前駆体において、一般式（II）中の R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に置換基を有していてもよいメタフェニレン基又はパラフェニレン基であるものに関する。本発明は、また、これらのポリイミド前駆体において、一般式（I）で表わされる繰り返し単位と一般式（II）で表わされる繰り返し単位を、前者／後者がモル比で10/90～9

8/2の割合になるように含むものに関する。

【0009】本発明は、また、一般式(III)

【化13】



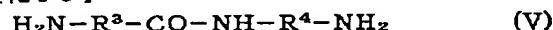
(式中、 R^1 、 X 及び X' は、一般式(I)における同意義である)で表わされるテトラカルボン酸又はその誘導体と一般式(IV)

【化14】



(式中、 R^2 は一般式(I)における同意義である)で表わされるジアミン及び一般式(V)

【化15】

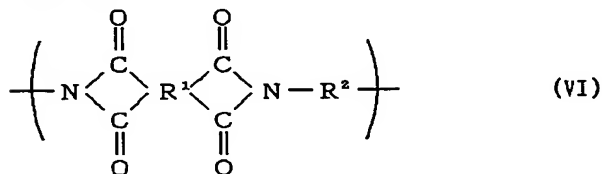


(式中、 R^3 及び R^4 は一般式(II)における同意義である)で表わされるジアミンとを反応させることを特徴とするポリイミド前駆体の製造法に関する。

【0010】本発明は、また、このポリイミド前駆体の製造法において、一般式(IV)で表わされるジアミンと一般式(V)で表わされるジアミンを、前者/後者がモル比で10/90~98/2になるように配合するポリイミド前駆体の製造法に関する。

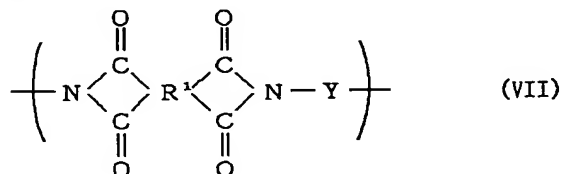
【0011】本発明は、また、一般式(VI)

【化16】



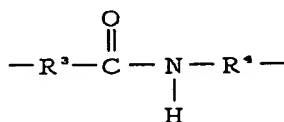
(式中、 R^1 及び R^2 は一般式(I)に同じである)で表わされる繰返し単位及び一般式(VII)

【化17】



(式中、 Y は

【化18】



(式中、 R^3 及び R^4 は2価の有機基を示す)を示し、 R^1 は4価の有機基を示す)で表わされる繰返し単位を有するポリイミドに関する。本発明は、また、前記ポリ

イミド前駆体のいずれかをイミド閉環させることを特徴とするポリイミドの製造法に関する。本発明は、また、前記ポリイミド前駆体のいずれか及び付加重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】一般式(I)及び一般式(III)において、 R 、 R' 及び R'' としては、2-アクリロイルオキシエチル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、2-(1-アクリロイルオキシ)プロピル基、2-(1-メタクリロイルオキシ)プロピル基、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル基、アクリルアミノメチル基等を示す。一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)において、 $\text{CO}-\text{X}$ と2個のアジド結合又はカルボキシル基の一方及び $\text{CO}-\text{X}'$ と2個のアジド結合又はカルボキシル基の他方は、 R^1 において、隣接炭素原子に結合しているか、ペリの位置に結合している。

【0013】本発明のポリイミド前駆体は、一般式

(I)で表される繰返し単位を有するが、この一般式(I)における X 又は X' が、重合性二重結合を有する基である場合、このポリイミド前駆体は、光重合性(感光性)を有する。この場合、付加重合性化合物と混合して使用することが好ましい。また、本発明のポリイミド前駆体は、一般式(I)で表される繰返し単位を有するが、この一般式(I)における X 又は X' が、重合性二重結合を有する基でない場合でも、付加重合性化合物と混合して使用することにより、光重合性(感光性)を有する。

【0014】本発明のポリイミド前駆体は、一般式

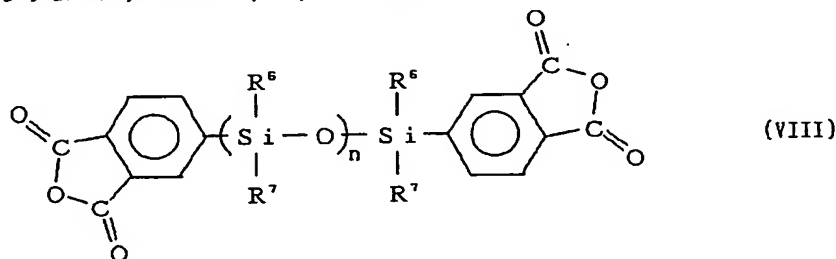
(I)で表される繰返し単位を有するが、この一般式(I)における R 、 R' 又は R'' が、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基等の炭化水素基であるもの(一般式(I'))とする)を一部含むことができる。

【0015】本発明のポリイミド前駆体は、一般式(II)で表されるテトラカルボン酸又はその誘導体と一般式(IV)及び一般式(V)で表わされるジアミンとを、必要に応じて用いる有機溶媒中で、公知の方法を用いて反応させることにより合成することができる。

【0016】一般式(III)で表されるテトラカルボン酸の誘導体としては、テトラカルボン酸の二無水物、テトラカルボン酸塩化物等が挙げられる。テトラカルボン酸としては、例えば、オキシジフタル酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ビピリジンテトラカルボン酸、3,4,9,1

0-ベリレンテトラカルボン酸、スルホニルジフタル酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス

*ス〔4'- (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4'- (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、下記一般式(VIII)
【化19】



(VIII)

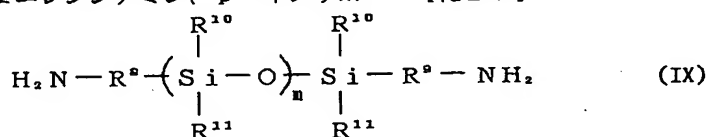
(式中、R⁶及びR⁷は炭素数1~3のアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基、炭素数1~5のアルキル基等の一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、nは1~100の整数である)で表わされるテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0017】前記一般式(IV)で表わされるジアミンとしては、ポリイミドの原料として使用できるものであれば、特に制限はなく、例えば、4, 4'- (3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-又は2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-又は2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-又は2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-又は2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリル※

※レンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス〔4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2, 2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

【0018】また、下記一般式(IX)

【化20】



(IX)

(式中、R⁸及びR⁹は炭素数1~3のアルキル基を置換基として有していてもよいフェニレン基、炭素数1~3のアルキレン基等の二価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、R¹⁰及びR¹¹は炭素数1~3のアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基、炭素数1~5のアルキル基等の一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、mは1以上の整数である)で表わされるジアミノポリシロキサン等の脂肪族ジアミンを使用することもできる。

【0019】上記一般式(V)で表わされるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、

4, 3'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられ、これらは単独又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。上記一般式(V)で表わされるジアミンの使用量は、全ジアミン総量の2~90モル%の範囲が好ましく、5~85モル%の範囲とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると接着性、低熱膨張性が低下する傾向があり、多すぎると透光性が低下する傾向がある。

【0020】ポリイミド前駆体の製造応に使用する有機溶媒としては、精製するポリイミド前駆体を完全に溶解する極性溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチル-アセトアミド、N, N-

ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。また、この極性溶媒以外に、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等も使用することができ、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シウウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、p-シメン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

【0021】また、本発明のポリイミド前駆体において、X及びX'がOH以外の基を含む場合、前記の方法により、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸塩化物等とジアミン化合物を反応させて得られるポリイミド前駆体に、一般式(X)



(式中、Rは、前記と同じ)で示されるアルコール化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基と重合性二重結合を有する化合物、一般式(XI)



(式中、R'は、前記と同じ)で示されるアミン化合物、一般式(XII)



(式中R''及びZは、前記と同じ、2個のZは同一でも異なってもよい)で表されるアミン化合物又は2-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシドを公知の方法により反応させることにより製造することもできる。

【0022】一般式(X)で示されるアルコール化合物としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアタクリレート等がある。一般式

(XI)で表されるアミン化合物としては、2-アミノ3-アミノプロピルメタクリレート、2-アミノプロピルメタクリレート、2-アミノエチルアタクリレート、3-アミノプロピルアタクリレート、2-アミノプロピルアタクリレート等が挙げられる。

【0023】一般式(XII)で表されるアミン化合物と

しては、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアタクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピルアタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアタクリルアミド等が挙げられる。これらを使用してカルボキシル基との付加塩を形成させる。

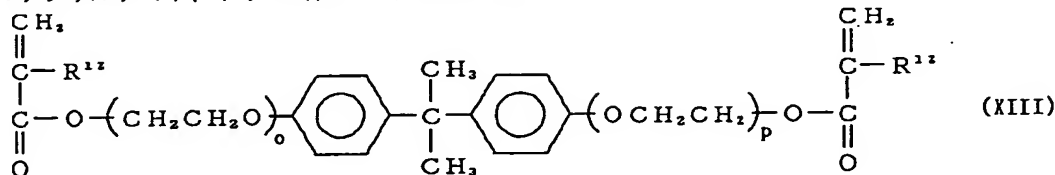
【0024】本発明のポリイミドは、前記ポリイミド前駆体をイミド閉環させることにより合成することができる。一般式(VI)及び一般式(VII)において、イミド環を形成している2個のカルボニル基は、R¹において、隣接炭素原子又はベリ位置に結合している。イミド閉環は、通常、加熱により行うことができる。加熱条件としては、特に制限はないが、加熱温度は、80~450℃とすることが好ましい。この加熱温度が、80℃未満では、閉環反応が遅くなる傾向があり、450℃を超えると、生成するポリイミドが劣化する傾向がある。また、加熱時間は、10~100分とすることが好ましい。この加熱時間が、10分未満では、閉環反応が十分に進まない傾向があり、100分を超えると、生成するポリイミドが劣化する傾向があり、作業性が低下する傾向がある。

【0025】前記のポリイミド前駆体を用いて感光性樹脂組成物とすることができる。前記のポリイミド前駆体が感光性を有しない場合は、付加重合性化合物を混合することにより、感光性が付与される。付加重合性化合物は、感光性を有するポリイミド前駆体と混合して用いることもできる。

【0026】このような付加重合性化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアタクリレート、2-ヒ

11

ドロキシエチルメタクリレート、1, 3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス(β-ヒドロキシエ



(式中、R¹²は水素又はメチル基を示し、O及びPは1以上の整数である)で表わされる化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】付加重合性化合物の使用量は、ポリイミド前駆体に対して、1~200重量%とすることが好ましい。この使用量が、1重量%未満では、現像液への溶解性も含んだ感光特性が劣る傾向があり、200重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0028】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、光開始剤を含有することができる。光開始剤としては、特に制限はなく、例えば、ミヒラーズケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、リボフラビンテトラブチレート、2, 6-ビス(p-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-フェニルジエタノールアミン、2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシミノ-1, 3-ジフェニルプロパンジオン、1-フェニル-2-(*o*-エトキシカルボニル)オ

12

*チル)イソシアヌレート、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアタクリレート、下記一般式(XIII)
【化24】

キシイミノプロパン-1-オン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス-[2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタンベンズアントロン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアジドビフェニル、3, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)-1-メチル-4-アサシクロヘキサノン、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-ジエチルアミノ安息香酸エチル、1, 3-ジフェニルプロパントリオ-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、N-(4-シアノフェニル)グリシン、1, 7-ビス(9-アグリジニル)ヘプタン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

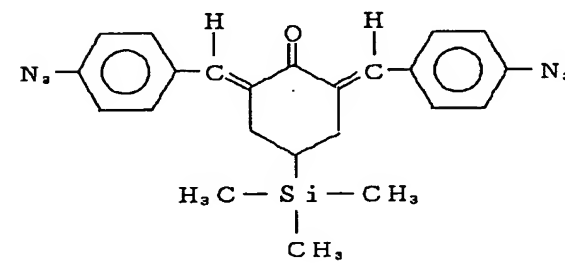
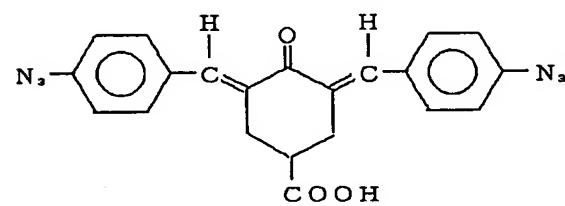
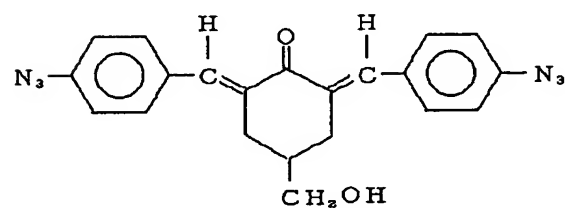
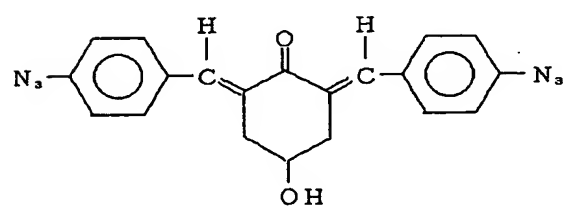
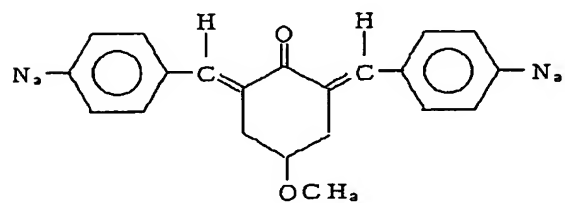
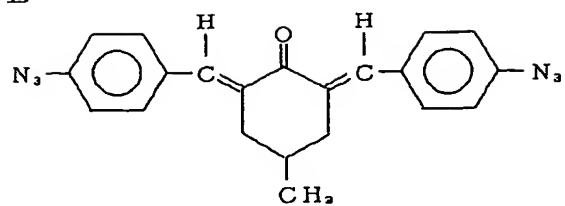
【0029】光開始剤の使用量は、ポリイミド前駆体に対して、0.01~30重量%とすることが好ましく、0.05~10重量%とすることがより好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、30重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0030】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アジド化合物を含有することができる。アジド化合物として、例えば、

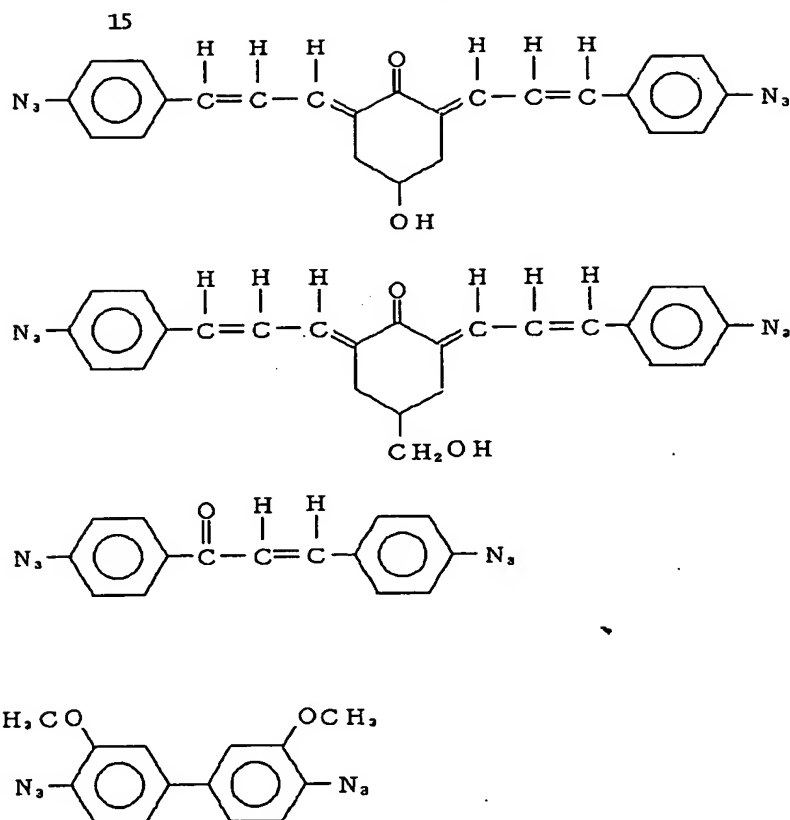
【化25】

13

14



【化26】



等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することもできる。

【0031】アジド化合物の使用量は、ポリイミド前駆体に対して、0.01～30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、30重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0032】また、本発明の感光性樹脂組成物には、保存時の安定性を高めるために、ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を含有することができる。ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クベロン、フェノチアジン、2,5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0033】ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤の使用量は、ポリイミド前駆体の樹脂分に対して、0.01～30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、保存安定性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、光感度及びフィルムの

機械特性等が劣る傾向がある。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物は、塗布法、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法によってシリコンウエハー、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、溶剤の大部分を加熱乾燥することによって粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射後、未照射部を適当な現像液で溶解除去することによって、所望のレリーフパターンを得ることができる。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物に照射する活性光線又は化学線としては、例えば、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミナイ露光機、ミラープロジェクショウン露光機、i線ステッパ、g線ステッパ、その他の紫外線、可視光線、X線、電子線等を使用することができる。現像液としては、例えば、良溶媒(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等)、前期良溶媒と貧溶媒(低級アルコール、水、芳香族炭化水素等)との混合溶媒、塩基性溶液(水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、トリエタノールアミン水溶液等)、無機アルカリ水溶液、溶媒を含む無機アルカリ水溶液等が挙げられる。現像後は、必要に応じて、水又は貧溶媒でリンスを行ない、室温～100℃前後で乾燥し、パターンを安定なものとするのが好ましい。

【0036】また、このレリーフパターンを、加熱することによってパターン化された高耐熱性ポリイミドを形

成することができる。この時の加熱温度は、150～500℃とすることが好ましく、200～400℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、150℃未満であると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、500℃を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。また、この時の加熱時間は、0.05～10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満であると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、10時間を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。このようにして本発明の感光性樹脂組成物は、各種保護膜、絶縁膜等に使用することができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0038】合成例1

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた100ml四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル3.4g(0.017モル)、4,4'-ジアミノベンズアニリド0.681g(0.003モル)、N*

10

20

表 1

	組 成					ポリイミド 前駆体
	DDE	DABAN	s-BPDA	NMP	DMAC	
合成例2	3.0g (0.015モル)	1.135g (0.005モル)	5.88g (0.02モル)	28.376g	28.376g	PI-2
合成例3	2.0g (0.01モル)	2.27g (0.01モル)	5.88g (0.02モル)	28.758g	28.758g	PI-3
合成例4	0.6g (0.003モル)	3.859g (0.017モル)	5.88g (0.02モル)	29.294g	29.294g	PI-4
合成例5	3.6g (0.018モル)	0.454g (0.002モル)	5.88g (0.02モル)	28.146g	28.146g	PI-5
合成例6	3.88g (0.019モル)	0.227g (0.001モル)	5.88g (0.02モル)	28.070g	28.070g	PI-6
合成例7	0.4g (0.002モル)	4.086g (0.018モル)	5.88g (0.02モル)	29.370g	29.370g	PI-7
合成例8	3.96g (0.0198モル)	0.0454g (0.002モル)	5.88g (0.02モル)	28.009g	28.009g	PI-8
合成例9	0.2g (0.001モル)	4.313g (0.019モル)	5.88g (0.02モル)	29.447g	29.447g	PI-9
合成例10	4.0g (0.02モル)	—	5.88g (0.02モル)	27.993g	27.993g	PI-10

DDE : 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

DABAN : 4,4'-ジアミノベンズアニリド

s-BPDA : 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMAC : N,N-ジメチルアセトアミド

【0041】なお、得られたポリイミド前駆体溶液(PI-1～PI-9)を乾燥させたものを、KBr法により、赤外吸収スペクトル(日本電子(株)製、JIR-100型)を測定したところ、いずれも、1540cm⁻¹、1650cm⁻¹付近にアミド基のC=Oの吸収、3300cm⁻¹付近にN-Hの吸収が確認された。

* N-メチル-2-ピロリドン28.223g及びN,N-ジメチルアセトアミド28.223gを仕込み、窒素流通下、室温で攪拌溶解する。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び4,4'-ジアミノベンズアニリドが完全に溶解したら、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.88g(0.02モル)を添加した後、約5時間攪拌して、粘稠なポリイミド前駆体の溶液を得た。さらに、この溶液を、65～70℃で加熱し、粘度を2.0Pa・s(固形分15重量%)に調節し、ポリイミド前駆体の溶液(PI-1)とした。なお、粘度は、E型粘度計(東機産業(株)製、EHD型)を使用し、温度が25℃、回転数が10rpmで測定した。

【0039】合成例2～10

合成例1において、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミドの仕込み量をそれぞれ表1に示した量にした以外は、合成例1と全く同様の操作を行い、ポリイミド前駆体溶液(PI-2～PI-10)を得た。

【0040】

【表1】

【0042】実施例1

攪拌機、冷却管及び温度計窒素導入管を備えた100mlフラスコに、合成例1で得られたポリイミド前駆体溶液(PI-1)56.446g、2,4-ジエチルチオキサントン(DETX)0.284g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)

ーブタン-1-オン(1-369)0.9979を仕込み攪拌溶解した後、ポリイミド前駆体のカルボキシル基と当量のN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEM)を加え、攪拌混合して得られた溶液を、フィルター濾過し、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-1)を得た。

【0043】実施例2

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-2を56.752gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-2)を得た。

【0044】実施例3

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-3を57.517gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-3)を得た。

【0045】実施例4

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-4を58.588gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-4)を得た。

【0046】実施例5

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-5を56.293gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-5)を得た。

【0047】実施例6

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-6を56.140gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-6)を得た。

【0048】実施例7

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-7を58.741gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-7)を得た。

【0049】比較例1

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-8*

＊を56.017gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-8)を得た。

【0050】比較例2

実施例1においてPI-1を56.446g、PI-9を58.894gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-9)を得た。

【0051】比較例3

10 実施例1においてPI-1を56.446g、PI-10を55.987gとしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行ない、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-10)を得た。

【0052】得られた感光性樹脂組成物溶液(PPI-1~PPI-10)を、それぞれステンレス箔(SUS304TH-TA、厚さ25μm)上に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、10μmの塗膜を形成した後、パターンマスクし、超高圧水銀灯で露光した。これを、N-メチル-2-ピロリドン/水(80/20(容量比))の混合溶媒を用いて、ディップ現像し、これを窒素雰囲気下350℃で60分知熱して、ポリイミドのレリーフパターンを得た。

【0053】実施例8

実施例1と同様のフラスコに、合成例1得られたポリイミド前駆体溶液(PI-1)を56.446g、DET Xを0.284g、1-369を0.997g仕込み、攪拌溶解した後、テトラエチレングリコールジアクリレート(A-4G)6.773gを加え、攪拌混合して得られた溶液を、フィルター濾過し、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-11)を得た。

【0054】実施例9~14

実施例8において、ポリイミド前駆体溶液およびA-4Gを、それぞれ表2に示したようにしたこと以外は、実施例8と全く同様の操作を行い、感光性樹脂組成物溶液(PPI-12~PPI-17)を得た。

【0055】

【表2】

表 2

	ポリイミド前駆体		A-4G配合量 (g)	感光性樹脂組成物 溶液
	種 類	配合量 (g)		
実施例9	PI-2	56.752	6.810	PPI-12
実施例10	PI-3	57.517	6.902	PPI-13
実施例11	PI-4	58.588	7.031	PPI-14
実施例12	PI-5	56.293	6.755	PPI-15
実施例13	PI-6	56.140	6.737	PPI-16
実施例14	PI-7	58.741	7.049	PPI-17

Gを、それぞれ表3に示したようにした以外は、実施例8と全く同様の操作を行い、感光性樹脂組成物溶液（PPI-18～PPI-20）を得た。

*【0057】
【表3】

*
表 3

	ポリイミド前駆体		A-4G配合量	感光性樹脂組成物
	種 類	配合量 (g)	(g)	溶液
比較例4	PI-8	56.017	6.722	PPI-18
比較例5	PI-9	58.894	7.067	PPI-19
比較例6	PI-10	55.987	6.718	PPI-20

【0058】得られた感光性樹脂組成物溶液（PPI-11～PPI-20）を、それぞれステンレス箔（SUS304TH-TA、厚さ2511μm）上に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、10μmの塗膜を形成した後、パターンマスクし、超高圧水銀灯で露光した。これを、ジエチレングリコールモノブチルエーテル/水（95/5（容量比））、四ホウ酸ナトリウム10水和物10g/l添加の溶媒を含む無機アルカリ水溶液を用いて、ディップ現像し、これを窒素雰囲気下350℃で60分加熱して、

ポリイミドのレリーフパターンを得た。
【0059】得られたポリイミドのレリーフパターンの一部について、KBr法により、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780cm⁻¹付近にイミドの特性吸収が確認された。合成例1～10で得られた各ポリイミド前駆体溶液（PI-1～PI-10）を塗布し、90℃で480秒間乾燥して得られた塗膜を、分光光度計で測定した（波長：400nm）。解像度はライン/スペーステストパターンを用いて、現像可能なライン/スペースの最小の大きさとして評価した。

【0060】熱減量開始温度は、感光性樹脂組成物溶液（PPI-1～PPI-20）をガラス板上に塗布し、90℃で480秒間乾燥した後、窒素雰囲気下350℃で60分間加熱して得た塗膜（膜厚：5μm）について、TA-イシスツルメント社製951-TGAで測定した。

雰囲気：空気 200ml/分

昇温速度：10℃/分

ガラス転移点及び熱膨張係数は、感光性樹脂組成物溶液（PPI-1～PPI-20）をガラス板上に塗布し、90℃で480秒間乾燥した後、窒素雰囲気下350℃で60分間加熱して得た塗膜（膜厚：10μm）について、セイコー電子(株)製TMA-120で測定した。

雰囲気：空気

昇温速度：5℃/分

荷重：10g

【0061】接着性は、感光性樹脂組成物溶液（PPI-1～PPI-20）をステンレス箔（SUS304TH-TA、厚さ251μm）上に塗布し、90℃で480秒間乾燥した後、窒素雰囲気下350℃で60分間加熱して得た塗膜（膜厚：10μm）について、プレッシャータッカー試験（条件：121℃、2.0265×10⁵Pa、300時間）を行なった後の基板目試験で評価した。なお、基板目試験は、カッターナイフで1mmで100個のます目ができるように基板目上に傷をつけ、これをJIS規格（JIS K 5400）に準じてセロテープで剥離し、100個のます目に対して、残存したます目の個数で表わす方法である。評価結果を表4及び表5に示す。

【0062】

【表4】

表 4

	透過率 (%)	解像度 (μm)	熱減量開始 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ガラス転移 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱膨張係数 (K^{-1})	接着性 (個)
実施例1	27	10	443	306	4.45×10^{-5}	100
実施例2	25	10	450	322	4.05×10^{-5}	100
実施例3	20	10	449	344	3.45×10^{-5}	100
実施例4	15	10	452	374	1.56×10^{-5}	100
実施例5	29	10	445	300	4.49×10^{-5}	100
実施例6	31	10	443	298	4.52×10^{-5}	100
実施例7	14	10	450	380	1.34×10^{-5}	100
比較例1	32	10	445	280	4.60×10^{-5}	90
比較例2	5	10	440	382	1.01×10^{-5}	100
比較例3	30	10	433	279	5.33×10^{-5}	0

【0063】

* * 【表5】

表 5

	解像度 (μm)	熱減量開始 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ガラス転移 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱膨張係数 (K^{-1})	接着性 (個)
実施例8	10	405	265	5.40×10^{-5}	100
実施例9	10	407	281	5.09×10^{-5}	100
実施例10	10	407	301	4.39×10^{-5}	100
実施例11	10	409	329	2.24×10^{-5}	100
実施例12	10	402	269	5.40×10^{-5}	100
実施例13	10	400	265	5.49×10^{-5}	100
実施例14	10	406	332	2.13×10^{-5}	100
比較例4	10	404	250	5.70×10^{-5}	86
比較例5	10	401	335	2.10×10^{-5}	100
比較例6	10	398	247	6.35×10^{-5}	0

【0064】

【発明の効果】請求項1乃至3記載のポリイミド前駆体は、接着性及び低熱膨張性に優れ、半導体集積回路用バッファコート膜、MCM用層間絶縁膜、各種基板上的回路保護膜及びソルターレジスト等に好適である。請求項4乃至5記載のポリイミド前駆体の製造法により、前記の好ましいポリイミド前駆体を製造することができる。

請求項6記載のポリイミドは、膜の接着性及び低熱膨張性に優れる。請求項7記載のポリイミドの製造法により、上記のポリイミドを製造することができる。請求項8記載の感光性樹脂組成物は、像形成性に優れ、この感光性樹脂組成物により得られるポリイミドパターンは、機械特性、耐熱性、接着性、低熱膨張性に優れる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)